

I. LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LOS SISTEMAS MULTIFÁSICOS EN EQUILIBRIO QUÍMICO EN EL MARCO DE LA APROXIMACIÓN FÍSICA

JUAN JOSÉ LUETICH
TERMODINÁMICO QUÍMICO

Área de Química Física
Academia de Ciencias Luventicus

Dirección: Pasaje Monroe 2766, (2000) Rosario, Argentina
Teléfono: +54-341-4487316
Facsímil: +54-341-4397196
Correo electrónico: jjluetich@luventicus.org
Página personal: www.luventicus.org/gente/jjluetich.html

RESUMEN

En este trabajo se presenta una forma general de la ecuación fundamental para sistemas multifásicos en equilibrio químico. La expresión integral del potencial de Gibbs de estos sistemas consta de tantos términos cuantas variables se hayan elegido para describir su composición. El conjunto más sencillo de variables de composición es el empleado en la aproximación física a la cuestión del equilibrio químico. En este marco, la forma diferencial del potencial de Gibbs para sistemas cerrados tiene dos términos, como si se tratara de sistemas de composición invariable. El punto central de la argumentación es el siguiente: en condiciones dadas, el estado de equilibrio estable de cualquier sistema es aquel estado particular para el cual el potencial del "elemento" i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{TP\mathbf{n}[i]}$$

resulta ser independiente del estado de los "átomos" considerados para hacer la variación ∂n_i que, manteniendo constantes las restantes variables, produce la variación ∂G. Para probarlo, la interpretación de las variables de composición se hace recurriendo a la transformación de Legendre completa de G, función homogénea de $\mathbf{n}$, en vez de apelar al método —matemáticamente equivalente— de los multiplicadores de Lagrange . No se hace diferencia entre la agregación física y la agregación química, es decir, entre cambios de fase y de estado de combinación. También se discute una expresión alternativa de la *regla de las fases*.

Palabras clave: **ecuación fundamental; potencial de Gibbs; potencial químico; Termodinámica Química; regla de las fases; transformaciones de Legendre**

Recibido el día 7 de agosto de 2001 | Aceptado el día 19 de diciembre de 2001
Actas Acad. Luv. 2002, **1**, 1 -22
ftp.luventicus.org / trabajos / 02 AAL001i.pdf
ISSN 1666 -7581

1. INTRODUCCIÓN

La estequiometría de las reacciones químicas impone restricciones a la evolución de las variables de composición que no se presentan cuando sólo se dan cambios de fase. Por lo tanto, los sistemas en equilibrio químico pueden ser identificados por medio de un vector composición cuya dimensión es menor que la del correspondiente a los mismos sistemas cuando las reacciones químicas han sido inhibidas.

Trabajos relativos a la escritura de las ecuaciones fundamentales para sistemas en equilibrio químico han sido publicados por autores provenientes de áreas muy diversas (Alberty y Oppenheim 1988, Norval y otros 1989, Ung y Doherty 1995). En este trabajo se estudian de un modo general los sistemas en equilibrio físico y químico con el propósito de resaltar una propiedad de los potenciales de los elementos que permite expresar el potencial de Gibbs en distintas formas, la más sencilla de las cuales corresponde a la llamada *aproximación física* a la cuestión del equilibrio.

Este problema se presenta al modelar las operaciones de destilación reactiva, las reacciones aceleradas usando catalizadores de transferencia de fase, y las interconversiones de formas sólidas de interés en metalurgia.

Este trabajo es el primero de una tetralogía concebida para echar luz sobre el concepto de *reversibilidad microscópica*. En esta primera parte se analiza el rol del observador que describe la composición del sistema.

2. MARCO TEÓRICO

LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL

La combinación de las expresiones de la Primera y la Segunda Ley de la Termodinámica para los sistemas cerrados de composición invariable que evolucionan por trayectorias cuasi-estáticas realizando sólo trabajo de cambio de volumen conduce a la ecuación:

$$dU = T\,dS - P\,dV. \qquad (2.1)$$

Cuando una ley natural establece una relación entre las variaciones de ciertas magnitudes, se dice que la función del primer miembro tiene por variables naturales a las que aparecen en el segundo. Así, para los sistemas que sólo

realizan trabajo mecánico, S y V son las variables naturales de U. Un nombre apropiado para la energía interna sería entonces: *potencial constante de las evoluciones isoentrópicas-isométricas diferenciales de los sistemas cerrados*.

$$(dU)_{SV} = 0 \tag{2.2}$$

Cuando las variables naturales de una función termodinámica se mantienen en valores constantes, la función también permanece constante.

Transformando la ecuación (2. 1), se obtiene otra de importancia en otros procesos.

$$dU + d(PV) - d(TS) = dG = -S\,dT + V\,dP \tag{2.3}$$

G es el *potencial constante de las evoluciones isotérmicas-isobáricas cuasi-estáticas de los sistemas simples cerrados*.

$$(dG)_{TP} = 0 \tag{2.4}$$

Integrando las ecuaciones (2. 1) y (2. 3) se obtienen distintas formas de la *ecuación fundamental*.

$$U = U(S, V) \tag{2.5}$$

$$G = G(T, P) \tag{2.6}$$

Para sistemas de composición invariable, si se conoce cómo varía el potencial de Gibbs con la temperatura y la presión, se tendrá toda la información necesaria para saber si un cierto estado es o no estable.

La extensión de estas conclusiones a los sistemas en los cuales la composición cambia es sencilla: se deben agregar a las variables de estado los números de (moles de) partículas de las especies que constituyen el sistema.

$$G = G(T, P, \mathbf{n}) \tag{2.7}$$

La forma diferencial de esta expresión de la ecuación fundamental es:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_{i=1}^{C} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{TP\mathbf{n}[i]} dn_i, \tag{2.8}$$

donde $\mathbf{n}[i]$ vale por las componentes del vector $\mathbf{n}$, exceptuando la i-ésima, y C es el número de componentes.

Sin embargo, en la sección 4 se mostrará que, eligiendo variables de composición apropiadas, la ecuación (2. 3) puede ser usada también en este caso.

TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

Se llama *transformada de Legendre* de la función

$$y = y(x) \tag{2. 9}$$

a la función

$$q = q(p) \equiv y - p\,x, \tag{2. 10}$$

donde

$$p \equiv \frac{dy}{dx}. \tag{2. 11}$$

Las ecuaciones (2. 9) y (2. 10) contienen la misma información, es decir, representan la misma curva (convexa).

Lo interesante de esta transformación es que

$$dq = dy - x\,dp - p\,dx = -x\,dp. \tag{2. 12}$$

Los diferenciales de y y q tienen las variables intercambiadas.

x y p se llaman *variables conjugadas*.

La transformación de Legendre de una función termodinámica se hace con el propósito de obtener otra función de ciertas variables naturales. Esto es especialmente útil cuando las nuevas variables tienen valores fijos (Alberty 1997).

Nótese que, para los sistemas cerrados, G es la transformada de Legendre completa de U.

En el libro de texto de Tester y Modell (1997) se hace una presentación detallada de esta técnica.

LAS APROXIMACIONES FÍSICA Y QUÍMICA

El balance de masa de un sistema reactivo cerrado puede ser expresado como sigue (Smith y Missen 1991):

$$\mathbf{C}\,\nu = \mathbf{0}, \tag{2.13}$$

donde **C** es la matriz cuyas componentes son los números de átomos por fórmula, ν es la matriz de los coeficientes estequiométricos, y **0** es la matriz nula.

En principio, las fórmulas son las de las especies independientes (moléculas, iones). Pero ésta no es la única opción. Un "átomo" puede ser la unidad de cualquier "elemento". Más aún, los "átomos" pueden estar constituidos por verdaderos átomos que físicamente no están juntos. Este punto ha sido ilustrado por Pérez Cisneros y otros (1997).

Por ejemplo, la reacción de adición de metanol al isobuteno para obtener éter metil ter-butílico (MTBE), estudiada por Smith y otros (1984), puede ser expresada de dos maneras:

$$C_4H_8 + CH_4O \rightleftharpoons C_5H_{12}O; \tag{2.14}$$

$$(C_4H_8) + (CH_4O) \rightleftharpoons (C_4H_8)(CH_4O). \tag{2.15}$$

La fórmula del segundo miembro de la segunda expresión no es una fórmula estructural, pero tiene la ventaja de hacer más evidente el hecho de que la reacción involucra sólo a dos "elementos".

Las matrices **C** y ν siguientes corresponden a la ecuación (2. 14).

$$\mathbf{C}_1 = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 5 \\ 8 & 4 & 12 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.16}$$

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

Es fácil comprobar que cumplen la condición (2. 13).

Una matriz **C** más sencilla corresponde a la ecuación (2. 15).

$$\mathbf{C}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

En este caso, la condición (2. 13) también se cumple.

En el primer caso (*aproximación química*), el vector composición consta de tres componentes ($n_{C_4H_8}$, n_{CH_4O}, $n_{C_5H_{12}O}$); en el segundo (*aproximación física*), consta

de dos ($n^*_{C_4H_8}$, $n^*_{CH_4O}$). (El asterisco indica "referido al elemento".) El número de "elementos" (E) puede ser obtenido sustrayendo al número de componentes (C) el número de restricciones de origen estequiométrico (R).

$$E = C - R \tag{2. 19}$$

[Smith (1979) ha señalado casos no muy frecuentes en los cuales se deben considerar restricciones de origen mecanístico. En la destilación reactiva, siempre existe una manera de describir la composición del sistema por medio de magnitudes cuyos valores no cambian.]

De acuerdo a la discusión anterior, las variables pueden ser clasificadas como sigue:

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{variables de composición} & (\textit{qué-cuánto}) \\ \textit{variables de estado} & (\textit{cómo}) \end{array}\right\} \textit{variables termodinámicas}$$

3. LA TRANSFORMACIÓN DE LAS VARIABLES DE COMPOSICIÓN

En esta sección, el sistema (2. 14) —previamente estudiado por Pérez Cisneros y otros (1997) usando multiplicadores de Lagrange— será tratado por medio de una técnica equivalente —variante de la introducida por Alberty (1997)— (Luetich 2002b).

$$\text{isobuteno} + \text{metanol} \rightleftharpoons \text{éter metil ter-butílico} \tag{3. 1}$$

Para simplificar la notación, se hará uso de componentes genéricos A, B, y C, en lugar del isobuteno, el metanol y el éter metil ter-butílico, respectivamente.

La transformación

$$\begin{pmatrix} n^*_A \\ n^*_B \end{pmatrix} \triangleq \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \end{pmatrix} \tag{3. 2}$$

define las variables de composición n^*_A y n^*_B. Esta relación puede ser obtenida por simple inspección de la cantidad de "átomos" que conforman cada molécula (matriz $\mathbf{C}_2$). Por lo tanto, los valores de estas nuevas variables no cambian durante el transcurso de la reacción; ellas coinciden con las *variables de composición transformadas* (Barbosa y Doherty 1987).

Para este sistema, la expresión del potencial de Gibbs es:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C . \quad (3.3)$$

A T y P constantes, la ecuación que determina el cambio de G con la composición es:

$$(dG)_{TP} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C . \quad (3.4)$$

Además, por ejemplo,

$$(dG_C)_{TP} \triangleq [\partial(G - n_C \mu_C)]_{TP} \quad (3.5)$$

$$= d(n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C) - \mu_C dn_C - n_C d\mu_C; \quad (3.6)$$

$$(dG_C)_{TP} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B - n_C d\mu_C. \quad (3.7)$$

Ésta es una transformación de Legendre de primer orden de la función original.

Puesto que la ecuación (3. 4) da una relación entre los cambios de G y los cambios de las variables de composición, la transformación de Legendre completa de esa expresión dará la relación existente entre las variaciones de los potenciales.

La transformada de Legendre completa de G respecto de las variables de composición de los elementos (constantes) es:

$$G - n^*_A \zeta_A - n^*_B \zeta_B \triangleq G^*_{AB}. \quad (3.8)$$

Aquí, ζ es el símbolo usado para representar a las variables que acompañan a las variables de composición transformadas.

G^*_{AB} es la función constante (nula) de las evoluciones cuasi-estáticas isotérmicas-isobáricas de este sistema.

$$(dG^*_{AB})_{TP} = 0 \quad (3.9)$$

Reemplazando la definición (3. 8),

$$d(n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C - n^*_A \zeta_A - n^*_B \zeta_B) = 0; \quad (3.10)$$

$$(\mu_A - \zeta_A) dn_A + (\mu_B - \zeta_B) dn_B + (\mu_C - \zeta_A - \zeta_B) dn_C = 0. \quad (3.11)$$

Dado que esta conclusión vale cuando no todas las variaciones son nulas:

$$\mu_A = \zeta_A; \quad (3.12)$$

$$\mu_B = \zeta_B; \quad (3.13)$$

$$\mu_{\mathrm{C}} = \zeta_{\mathrm{A}} + \zeta_{\mathrm{B}}, \tag{3.14}$$

lo cual prueba que, en el estado de equilibrio estable, el potencial de un elemento libre es igual al del elemento combinado. Esto es lo que —de otro modo— demostraron Beattie y Oppenheim (1979).

Por lo tanto,

$$G = n^*_{\mathrm{A}}\,\mu_{\mathrm{A}} + n^*_{\mathrm{B}}\,\mu_{\mathrm{B}}. \tag{3.15}$$

Obsérvese que de la transformación de los potenciales "químicos" μ_{A} y μ_{B} no resultan otros potenciales químicos. De hecho, no existe una propiedad para los potenciales de los elementos equivalente a:

$$\mu_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} - \mu_{\mathrm{C}} = 0\,, \tag{3.16}$$

porque, cuando se trabaja con elementos, no tiene sentido hablar de reacciones químicas. Por ello, un nombre apropiado para estas magnitudes sería el de *potenciales de los elementos*.

GENERALIZACIÓN

La expresión general del potencial de Gibbs para sistemas reactivos es:

$$G = \mathbf{n}^{\mathrm{T}}\,\boldsymbol{\mu}, \tag{3.17}$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el vector de los potenciales químicos.

Las restricciones estequiométricas reducen el número de variables de composición:

$$\mathbf{C}\,\mathbf{n} = \mathbf{n}^*. \tag{3.18}$$

Aquí, $\mathbf{n}^*$ es el vector de las composiciones de los elementos.

Las variables intensivas (componentes de ζ) que acompañan a las variables de composición transformadas en la expresión abreviada del potencial de Gibbs,

$$G = (\mathbf{n}^*)^{\mathrm{T}}\,\zeta, \tag{3.19}$$

pueden ser relacionadas con los potenciales químicos:

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}\,\zeta \tag{3.20}$$

Si se toma como "elementos" a un subconjunto de los componentes, ζ es un subconjunto de $\boldsymbol{\mu}$.

4. UNA PROPIEDAD DE LOS POTENCIALES DE LOS ELEMENTOS

Aquí se hará uso de la conclusión más importante del argumento dado en la sección 3 para introducir y comentar un enunciado general (Luetich 2002a).

En los estados estables, el potencial de un elemento es independiente del estado de agregación (entorno) de los átomos considerados para hacer la variación ∂n_i que, manteniendo constantes las restantes variables, produce la variación ∂G.

Sean α y β dos estados de agregación de las partículas de la especie A en equilibrio por la transformación t:

$$\mathrm{A}^{\alpha} \rightleftharpoons \mathrm{A}^{\beta} . \tag{4. 1}$$

Para cualquier transformación, la condición de equilibrio es:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{TP} = 0, \tag{4. 2}$$

donde ξ es el grado de avance de la transformación.

La energía libre de Gibbs correspondiente a un cambio diferencial de composición es:

$$\Delta_t G = \sum_k \nu_{k_t} \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{TP\mathbf{n}[k]} = 0. \tag{4. 3}$$

Entonces,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{TP\mathbf{n}_{i[\mathrm{A}]}^{\varphi[\alpha]}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\beta}}\right)_{TP\mathbf{n}_{i[\mathrm{A}]}^{\varphi[\beta]}}, \tag{4. 4}$$

donde φ es un estado de agregación genérico e i es un componente genérico.

Los supraíndices α y β podrían corresponder a *cualquier* estado de agregación. En otras palabras, no importa cuál sea el estado (fase o agregado químico) donde se produzca la variación en el número de moles, el cambio en el potencial de Gibbs del sistema será el mismo.

COMENTARIOS

Un cuerpo puro con dos fases en equilibrio (α y β) cumple la condición:

$$\mu_{\mathrm{A}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{A}}^{\beta} = \mu_{\mathrm{A}}. \tag{4.5}$$

Sin embargo, conceptualmente, no hay diferencia entre agregación física y química. Esto se puede ver por lo difícil que resulta establecer un límite entre ambas. Por ello es que existe un área de estudio llamada *Termodinámica Química*, cuyo origen histórico debe buscarse en los intentos por transferir los resultados de la termodinámica de los cambios de fase desarrollada por Gibbs (1875-1878) —un físico— a los cambios energéticos de las reacciones químicas realizados por van't Hoff y otros químicos físicos en las últimas décadas del siglo XIX (apéndice A).

La importancia del enunciado anterior radica en el hecho de que, por la notación y nomenclatura empleados, los resultados son válidos para cualquier transformación: si $\mathbf{n}_{\mathrm{A}}$ es el vector del número de moles del elemento A en cada fase (interpretación primaria), α, β y, en general, φ serán las fases, y el equilibrio será un equilibrio físico. Pero si $\mathbf{n}_{\mathrm{A}}$ es el vector del número de moles del elemento A en cada compuesto (interpretación secundaria), α, β y φ serán los compuestos y el equilibrio en estudio será un equilibrio químico.

Con esta notación, la composición de un sistema multifásico de componentes múltiples es un vector de componentes vectoriales, es decir una matriz ($\mathbf{n}$), vector de componentes $\mathbf{n}_i$, de componentes n_i^{φ}.

Consideremos un sistema líquido-vapor constituido por A, B y C=AB.

En este caso, se dan los siguientes equilibrios:

$$\begin{cases} \mathrm{A_{(líq)}} \rightleftharpoons \mathrm{A_{(vap)}} \\ \mathrm{B_{(líq)}} \rightleftharpoons \mathrm{B_{(vap)}} \\ \mathrm{AB_{(líq)}} \rightleftharpoons \mathrm{AB_{(vap)}} \\ \mathrm{A + B} \rightleftharpoons \mathrm{AB} \end{cases} \tag{4.6}$$

Como se muestra en la figura 1, si la atención se pone en la división que produce la superficie interfasial, para el componente A se hará uso del vector composición siguiente:

$$\mathbf{n}_{\mathrm{A}} = (n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}, n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{V}}) \tag{4.7}$$

donde n_A^L y n_A^V son los números de partículas del elemento A en el líquido y en el vapor, respectivamente.

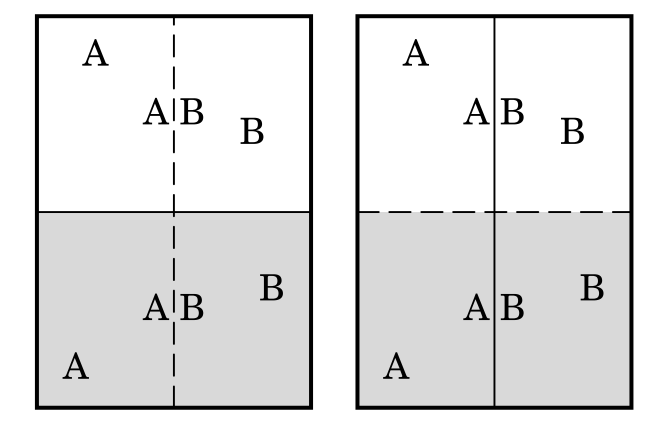


Figura 1

Dos maneras de definir la composición del sistema: A+B ⇌ C: prestando atención a las fases o a los elementos

Pero si la atención se pone en el elemento A, se definirá un vector composición diferente:

$$\mathbf{n}_A = (n_A^{free}, n_A^C) \tag{4. 8}$$

donde n_A^{libre} es el número de partículas libres de A y n_A^C es el número de partículas del elemento A combinadas en C.

La conclusión es válida en ambos casos.

Sin embargo, en el primer caso,

$$\mathbf{n} = (\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_B, \mathbf{n}_C); \tag{4. 9}$$

mientras que en el segundo,

$$\mathbf{n} = (\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_B). \tag{4. 10}$$

Por lo tanto, adoptando el segundo criterio tenemos dos variables menos.

Las fases, en la aproximación química, juegan el mismo papel que los componentes en la aproximación física. Es más, en la aproximación física, no hay diferencia entre fases y componentes: ambos son agregados de "átomos".

En resumen, la composición puede ser descripta en cuatro niveles (figura 2), considerando como partículas distintas a las que: (i) se encuentran en distintas fases (Smith & Missen 1991) o estados de combinación, (ii) están en estados de

combinación distintos, (iii) están en fases distintas, o (iv) son de elementos distintos.

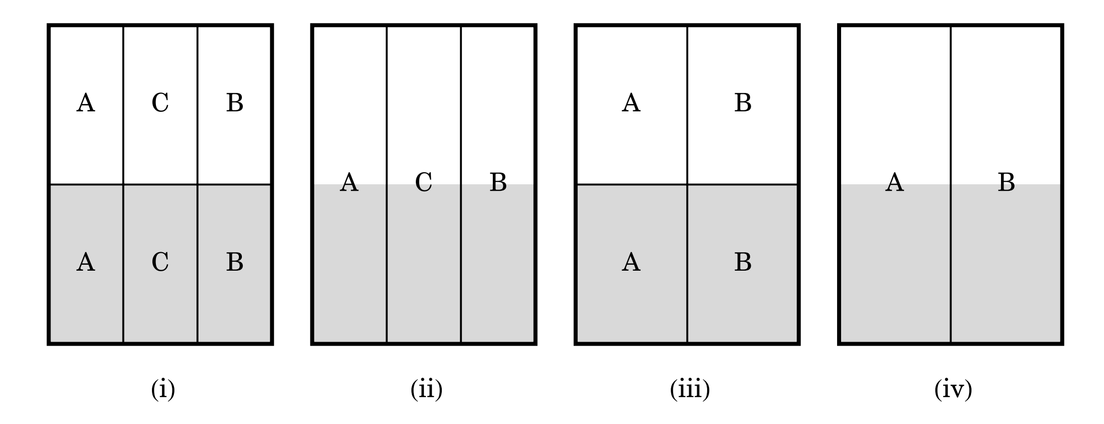


Figura 2

Un sistema: A+B ⇌ C; cuatro observadores, quienes discriminan:
(i) fases y componentes, (ii) componentes, (iii) fases y elementos, (iv) elementos

Las siguientes expresiones del potencial de Gibbs corresponden a cada uno de los niveles mencionados.

$$
\begin{aligned}
&\text{(i)} \quad G = n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}\,\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{V}}\,\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{V}} + n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}}\,\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{V}}\,\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{V}} + n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{L}}\,\mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{V}}\,\mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{V}} \\
&\text{(ii)} \quad G = n_{\mathrm{A}}\,\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}\,\mu_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}\,\mu_{\mathrm{C}} \\
&\text{(iii)} \quad G = n_{\mathrm{A}}^{*\,\mathrm{L}}\,\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{A}}^{*\,\mathrm{V}}\,\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{V}} + n_{\mathrm{B}}^{*\,\mathrm{L}}\,\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{B}}^{*\,\mathrm{V}}\,\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{V}} \\
&\text{(iv)} \quad G = n_{\mathrm{A}}^{*}\,\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}^{*}\,\mu_{\mathrm{B}}
\end{aligned}
\qquad (4.11)
$$

Las expresiones (ii), (iii) y (iv) fueron obtenidas a partir de (i) aplicando las fórmulas que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Fórmulas para convertir las expresiones del potencial de Gibbs
del sistema bifásico A+B ⇌ C. φ = fase (L o V)

(i) → (ii)	$\mu_i^{\mathrm{V}} = \mu_i^{\mathrm{L}}$ $n_i^{\mathrm{L}} + n_i^{\mathrm{V}} = n_i$
(i) → (iii)	$\mu_{\mathrm{A}}^{\varphi} + \mu_{\mathrm{B}}^{\varphi} = \mu_{\mathrm{C}}^{\varphi}$ $n_{\mathrm{A}}^{\varphi} + n_{\mathrm{C}}^{\varphi} = n_{\mathrm{A}}^{*\,\varphi}$ $n_{\mathrm{B}}^{\varphi} + n_{\mathrm{C}}^{\varphi} = n_{\mathrm{B}}^{*\,\varphi}$
(i) → (iv)	$\mu_i^{\mathrm{V}} = \mu_i^{\mathrm{L}}$ $\mu_{\mathrm{A}}^{\varphi} + \mu_{\mathrm{B}}^{\varphi} = \mu_{\mathrm{C}}^{\varphi}$ $n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{V}} + n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{V}} = n_{\mathrm{A}}^{*}$ $n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{V}} + n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{C}}^{\mathrm{V}} = n_{\mathrm{B}}^{*}$

Si se hiciera una descripción aún más detallada (figure 3), se obtendrían expresiones de ocho (v) y cuatro (vi) términos. Los esquemas i-vi funcionan como matrices.

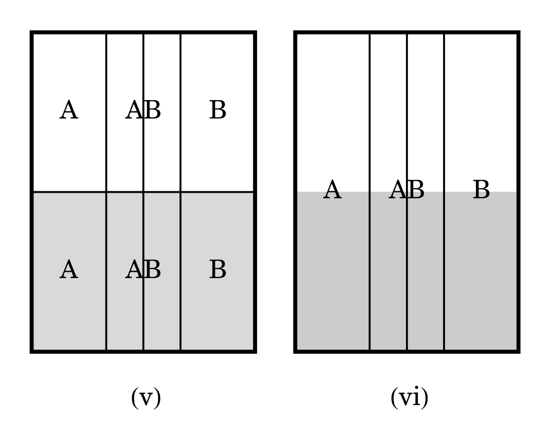


Figura 3

Descripciones más detalladas del sistema A+B ⇌ C:
(v) fases, elementos y estados de combinación, (vi) elementos y estados de combinación

Para escribir el potencial de Gibbs, no siempre el observador (ii) emplea menos términos que el observador (iii). En el caso del sistema considerado recién,

$$\textit{fases} \times \textit{elementos} > \textit{componentes}, \tag{4. 12}$$

pero para el sistema estudiado por Brandani & DiGiacomo (1984)

$$\begin{cases} \text{formaldehído} + \text{agua} \rightleftharpoons \text{metilenglicol} \\ \text{metilenglicol} \rightleftharpoons \text{agua} + \text{polioximetileno} \end{cases} \tag{4. 13}$$

que, en la aproximación física, es

$$\begin{cases} A + B \rightleftharpoons AB \\ 2\,AB \rightleftharpoons B + A_2\,B \end{cases} \tag{4. 14}$$

$$\textit{fases} \times \textit{elementos} = \textit{componentes} = 4. \tag{4. 15}$$

UNA NOTA ACERCA DE LA REGLA DE LAS FASES

De la discusión anterior,

$$\textit{especies} = \textit{términos en la expresión del potencial de Gibbs}. \tag{4. 16}$$

Sin embargo, el número de variables que fijadas determinan si el estado de un sistema es de equilibrio estable o no (variables de estado) es independiente del observador.

El número de variables libres (F) es el número de especies (σ) más 2, menos el número de fases (ϕ) y restricciones (transformaciones) físicas (R_{f}) y químicas (R_{q}).

$$F = \sigma + 2 - \phi - R_{\mathrm{f}} - R_{\mathrm{q}} \qquad (4.17)$$

Aquí R_{f} es el número de restricciones de naturaleza física. R_{q} es el número de restricciones de origen estequiométrico (R).

Los valores de estas variables para los observadores i-vi se muestran en la tabla 2 ($\phi = 2$).

Table 2

Las especies (σ), restricciones físicas (R_{f}), y restricciones químicas (R_{q}) para el sistema A+B ⇌ C. *Variables libres* (F) = 2

observador	i	ii	iii	iv	v	vi
σ	6	3	4	2	8	4
R_{f}	3	0	2	0	6	2
R_{q}	1	1	0	0	0	0

La figura 4 muestra qué es lo que se debe entender por restricción física.

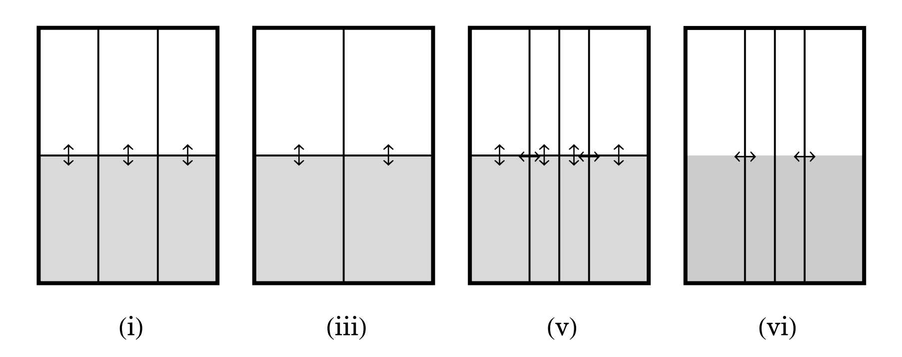


Figura 4

Restricciones físicas y químicas del sistema A+B ⇌ C: adyacencia vertical y horizontal

R_{f} es el término que conecta las dos aproximaciones.

La fórmula (4.17) también puede ser deducida siguiendo un camino ligeramente distinto del recorrido por J. Willard Gibbs (apéndice B) pero similar al presentado por Denbigh (1966) para un único observador:

$$F = C + 2 - \phi - R. \qquad (4.18)$$

Aquí, las restricciones estequiométricas pueden ser asociadas a las restricciones físicas o a los componentes.

$$F = C + 2 - (\phi + R) = E + 2 - \phi \qquad (4.19)$$

Nótese que la magnitud $F + \phi - 2$ es la misma para cualquier observador.

$$\sigma - R_{\mathrm{f}} - R_{\mathrm{q}} = E \qquad (4.20)$$

LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL PARA SISTEMAS CERRADOS

Para el sistema reactivo (3.1) el número de variables naturales del potencial de Gibbs transformado es 4.

$$G^{*}_{\mathrm{AB}} = G^{*}_{\mathrm{AB}}(T, P, \mu_{\mathrm{A}}, \mu_{\mathrm{B}}) \qquad (4.21)$$

No es necesario incluir el potencial de la especie C, porque:

$$\mu_{\mathrm{C}} = \mu_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}. \qquad (4.22)$$

El número mínimo de variables naturales para el potencial de Gibbs también es 4.

$$G(T, P, (n^{*}_{\mathrm{A}}, n^{*}_{\mathrm{B}})) \qquad (4.23)$$

Sin perder generalidad, esto se puede demostrar poniendo juntas las definiciones (3.2) y la fórmula de la constante de equilibrio (K) para una mezcla de gases ideales:

$$K = \mathrm{K}_y P^{\Delta\nu} = \frac{n_{\mathrm{C}}}{n_{\mathrm{A}}\, n_{\mathrm{B}}} (n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}) \frac{1}{P}. \qquad (4.24)$$

En otras palabras, el rango de $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}$ —que relaciona a $\boldsymbol{\mu}$ con $\boldsymbol{\zeta}$— es igual al rango de C —que relaciona a $\mathbf{n}$ con $\mathbf{n}^{*}$—.

En general, el número de las ecuaciones (3.2) es E y el número de ecuaciones del tipo de la (4.24) is R. El total es $E{+}R = C$: dadas las componentes de $\mathbf{n}^{*}$, las componentes de $\mathbf{n}$ están unívocamente determinadas.

Así, teniendo en cuenta la propiedad de los potenciales de los elementos deducida en la sección 3, la ecuación fundamental para sistemas multifásicos cerrados con múltiples equilibrios químicos observados por alguien que no distingue nada más que elementos es:

$$G = G(T, P, \mathbf{n}^*) = \sum_{i=1}^{E} \mu_i n_i^* = \sum_{i=1}^{E} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^*} \right)_{TP\mathbf{n}^*[i]} n_i^*. \qquad (4.25)$$

La forma diferencial de esta ecuación,

$$dG(T, P, \mathbf{n}^*) = -S\,dT + V\,dP, \qquad (4.26)$$

es válida inclusive para sistemas que contienen componentes inertes o catalizadores, porque las variables correspondientes a éstos permanecen sin cambios durante transformaciones como la (3. 18). [Las variables extensivas G, S, y V se refieren al sistema en su conjunto.]

Las ecuaciones (4. 25) y (4. 26) valen para cualquier sistema cerrado, es decir, para todo sistema sin restricciones internas y sobre el cual no se ejercen acciones a distancia (Tester y Modell 1997).

Por ejemplo, si el sistema (3. 1) contuviera también el componente inerte n-buteno (Smith y otros 1984),

$$\mathbf{n}^* = \begin{pmatrix} n_{\mathrm{A}}^* \\ n_{\mathrm{B}}^* \\ n_{\mathrm{D}}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{\mathrm{A}} \\ n_{\mathrm{B}} \\ n_{\mathrm{C}} \\ n_{\mathrm{D}} \end{pmatrix} \qquad (4.27)$$

Dado que el número de moles de la especie D (n-buteno) permanece invariable durante la reacción, el potencial de Gibbs debería ser transformado de acuerdo a la definición (3. 8), es decir sin transformar las variables del elemento D:

$$G = n_{\mathrm{A}}\,\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}\,\mu_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}\,\mu_{\mathrm{C}} + n_{\mathrm{D}}\,\mu_{\mathrm{D}} \qquad (4.28)$$

$$dG(T, P, (n_{\mathrm{A}}^*, n_{\mathrm{B}}^*, n_{\mathrm{D}})) = -S\,dT + V\,dP \qquad (4.29)$$

En resumen, para los sistemas cerrados, T y P son las variables naturales de G [ecuación (2. 3)]. Por lo tanto, el potencial termodinámico G puede ser representado como una superficie en el espacio tridimensional.

LAS VARIABLES DE LOS POTENCIALES DE LOS ELEMENTOS

El problema de cuáles son las variables de μ_i en la ecuación (4. 25) puede ser resuelto de dos maneras diferentes:

i. Las mismas que las de su primitiva G, es decir T, P, y $\mathbf{n}^*$.

ii. Dadas T y P, para cada fase existe una relación entre los potenciales y la composición.

$$\begin{cases} \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{L}} = \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{L}}(\alpha\, \mathbf{n}^{\mathrm{L}}) \\ \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{V}} = \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{V}}(\beta\, \mathbf{n}^{\mathrm{V}}) \end{cases} \tag{4. 30}$$

Aquí, α y β son números reales positivos.

La condición para el equilibrio de fases es:

$$\boldsymbol{\mu}^{\mathrm{L}} = \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{V}} = \boldsymbol{\mu}, \tag{4. 31}$$

y, por lo tanto, existe una relación entre las composiciones de las dos fases:

$$\alpha\, \mathbf{n}^{\mathrm{L}} = \alpha\, \mathbf{n}^{\mathrm{L}}(\beta\, \mathbf{n}^{\mathrm{V}}). \tag{4. 32}$$

Entonces, siendo

$$\alpha\, \mathbf{n}^{\mathrm{L}} + \beta\, \mathbf{n}^{\mathrm{V}} = \mathbf{n}, \tag{4. 33}$$

dado $\mathbf{n}$, $\mathbf{n}^{\mathrm{L}}$ y $\mathbf{n}^{\mathrm{V}}$ están determinados: existe un único estado de equilibrio. (En esto se basa la aplicación del *método de Monte Carlo* al estudio de los equilibrios de fases.)

LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL PARA SISTEMAS ABIERTOS

La forma diferencial de la ecuación fundamental para sistemas abiertos es:

$$dG(T, P, \mathbf{n}^{*}) = -S\, dT + V\, dP + \sum_{i=1}^{E} \mu_i\, dn_i^{*}. \tag{4. 34}$$

En este caso, T, P, y n_i^{*} también son las variables de G *y* μ_i. (No importa si las reacciones son lentas; las evoluciones cuasi-estáticas son suficientemente lentas como para que el equilibrio sea alcanzado.)

Para sistemas multifásicos, la composición de las corrientes de salida [entrada] no depende sólo de las características de la salida [entrada] sino también de su posición. En los procesos de destilación reactiva, por ejemplo, la mezcla abandona el destilador en el estado de vapor. En otros experimentos, membranas semipermeables permiten a ciertos componentes la salida o entrada al sistema.

5. CONCLUSIONES

Las especies que se usan para describir la composición de un sistema en equilibrio químico son elegidas *antes* de hacer la transformación de Legendre del potencial de Gibbs. Obsérvese que hay algo de arbitrario en esta elección, y que la forma final de las ecuaciones termodinámicas está condicionada por esa contribución del observador del sistema (figure 5). Como consecuencia de ello, en expresiones del tipo de la (4. 26) se deberían indicar no sólo las características del sistema sino también las del observador ($\mathbf{n}^*$). Si se busca dar una expresión simple a la función termodinámica que define los estados estables, lo mejor es elegir los elementos porque la cantidad de éstos permanece constante.

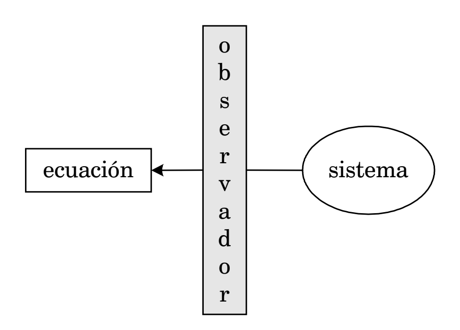


Figura 5
El rol del observador del sistema

Siguiendo el procedimiento discutido, cuando se estudian sistemas reactivos, se debe modificar el primer miembro de la ecuación (2. 1) y no el segundo, como se hizo al obtener la ecuación (2. 8). Siempre existe una manera de identificar el sistema por medio de variables de composición constantes.

A veces, debido a las limitaciones de la técnica analítica —caso de ciertos isómeros determinados por cromatografía—, se cuantifica un grupo de componentes como si se tratara de uno solo. En otros casos, es muy difícil discriminar fases —caso de las reacciones que comienzan en un medio que contiene microgotas, el cual se transforma sucesivamente en una microemulsión y en una solución—. Este hecho reduce las opciones al elegir las variables de composición. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la decisión final acerca de las especies a usar para describir la composición corresponde al observador.

Si una reacción se da en presencia de una sustancia inerte, el término correspondiente no será transformado, dado que una sustancia tal puede ser considerada como un sistema separado.

Para cualquier sistema simple cerrado, T y P son las variables naturales de G y esta función termodinámica puede ser representada como una superficie en el espacio tridimensional. Para sistemas abiertos, G es una hipersuperficie en un hiperespacio de $3+E$ dimensiones, y la forma diferencial de la ecuación fundamental pueden ser obtenidas agregando los términos correspondientes al trabajo de los elementos [ecuación (4. 34)].

El potencial de un elemento no depende en el equilibrio del estado de sus partículas (entorno), es una propiedad del elemento. (Ésta es también la respuesta a la pregunta: ¿Por qué los "átomos" de un "elemento" pueden estar constituidos por átomos que físicamente están separados?) Si un sistema en equilibrio contiene el mismo elemento en dos estados diferentes, los potenciales correspondientes son iguales. Tener en cuenta esta propiedad ayuda a modelar el potencial del elemento en las condiciones más convenientes, como se hace al calcular por métodos *ab initio* la energía libre de un gas puro a la presión de saturación en vez de calcular la del líquido. Aun cuando la modelización del primero requiera la modelización del segundo y viceversa —caso de las mezclas— esta propiedad puede ayudar a realizar tests de consistencia termodinámica de datos.

Conceptualmente, no hay diferencia entre agregación física y agregación química. Para cualquier elemento A, las transformaciones:

$$\mathrm{A}_{(\mathrm{vapor})} \rightleftharpoons \mathrm{A}_{(\mathrm{líquido})} \quad \mathrm{y} \quad \mathrm{A}_{(\mathrm{libre})} \rightleftharpoons \mathrm{A}_{(\mathrm{combinado})}$$

son comparables. Toda transformación es una *(seudo)isomerisación*.

En la aproximación física, la expresión de la regla de las fases debería ser modificada para obtener otra que sea más práctica cuando no se hace diferencia entre la agregación física y la agregación química [ecuación (4. 17)]. Un nombre apropiado para ella sería el de *regla de las restricciones físico-químicas*.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Fondo para el Mejoramiento de la Calidad Universitaria (FOMEC), (Secretaría de Políticas Universitarias, Ministerio de Cultura y Educación de la Nación, República Argentina, Proyecto Nº 824), y por la Academia de Ciencias Luventicus.

APÉNDICE A
LA MEZCLA DE PRODUCTOS

La diferencia entre las transformaciones:

$$A_{(líq)} \rightleftharpoons A_{(vap)}$$
$$A \rightleftharpoons B$$

es que, en la transformación física, el vapor y el líquido están en diferentes fases, mientras que, en la isomerización, A y B están mezclados. La primera transformación es una transformación física y la segunda —que escribimos usando nombres distintos— es una transformación química.

Los siguientes son ejemplos de casos opuestos.

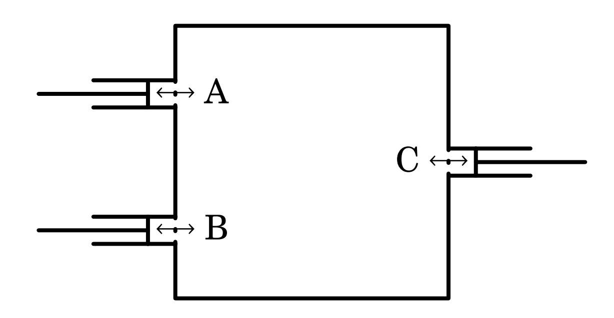
$$A \rightleftharpoons A_2$$
$$A + B \rightleftharpoons C\downarrow$$

Aquí, el monómero y el dímero están mezclados, mientras que C está separado de la mezcla de A y B.

Al potencial de Gibbs se le puede asignar un valor para una masa de cualquier componente en cualquier estado (libre, combinado, mezclado). Si en transformaciones como

$$A + B \rightleftharpoons C$$

el objetivo fuera estudiar sólo el efecto de la agregación química, se debería hacer un *experimento mental* como el que propuso van't Hoff (figure 6). La llamada *caja de van't Hoff*, es una cámara que se mantiene a temperatura y presión constantes y trabaja como un reactor reversible al cual ingresan y del cual egresan sustancias puras a su presión parcial a través de membranas semipermeables.



La *caja de van't Hoff*, un reactor reversible.
A, B, y C ingresan y egresan del reactor a la presión parcial
a través de membranas semipermeables

APÉNDICE B
LAS TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE Y LA REGLA DE LAS FASES

La transformada de Legendre completa de la función

$$G = G(T, P, \mathbf{n}),$$

con respecto a las variables de composición, es la función

$$G^* = G^*(T, P, \boldsymbol{\mu}),$$

la cual, en lo que respecta al equilibrio —es decir, a las propiedades intensivas—, contiene la misma información.

Esto es equivalente a decir que

$$\underline{G} = \underline{G}(T, P, \boldsymbol{\mu}),$$

donde $\underline{G}$ es el potencial de Gibbs de un mol.

Sin embargo —como lo hizo notar J. Willard Gibbs— la última es preferible para deducir la *regla de las fases* (Denbigh 1966).

El uso tradicional de componentes nos lleva a considerar C (dimensión de $\boldsymbol{\mu}$) más 2 (T y P) variables en ambos casos. La ecuación de Gibbs y Duhem, reduce en uno el número $C+2$ para cada fase, porque las fases difieren en su composición pero no en los potenciales de sus elementos (las ecuaciones son linealmente independientes). Cada reacción independiente establece una relación entre los potenciales químicos y reduce en uno el número de variables libres [ecuación (4.18)] (Denbigh 1966).

Cuando se considera a las partículas en estados distintos como partículas de especies distintas, cada transformación —física o química— es una restricción y reduce en uno el número $\sigma+2-\phi$ [ecuación (4.17)].

REFERENCIAS

Alberty, R. A. e I. Oppenheim 1988 Fundamental equation for systems in chemical equilibrium. *J. Chem. Phys.* **89**, 3689-3693.

Alberty, R. A. 1997 Legendre transforms in chemical thermodynamics. *J. Chem. Thermodynamics* **29**, 501-516.

Barbosa, D. y M. F. Doherty 1987 A new set of composition variables for the representation of reactive phase diagrams. *Proc. R. Soc. Lond.* A **413**, 459-464.

Beattie, J. A. e I. Oppenheim 1979 *Principles of Thermodynamics*, págs. 298-300. Amsterdam: Elsevier.

Brandani, V. y G. DiGiacomo 1984 Thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium data for the water-formaldehyde system. *Ind. Engng Chem. Fundam.* **23**, 126.

Denbigh, K. 1966 *The Principles of Chemical Equilibrium (with applications in Chemistry and Chemical Engineering)*, pág. 187. Londres: Cambridge at The University Press.

Gibbs, J. W. 1875-1878 On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Connecticut Acad.* III, 108-248 y 343-524.

Luetich, J. J. 1999 *La elección de las variables que definen la composición de los sistemas en equilibrio químico chemical equilibrium*. Resúmenes del 3er. Encuentro de Jóvenes Investigadores, UNL, Santa Fe, Argentina.

Luetich, J. J. 2001 *Aportes a la Termodinámica de la Destilación Reactiva*. tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

Luetich, J. J. 2002a II. Combinaciones lineales, multiplicadores de Lagrange y transformadas de Legendre. Una mirada a tres procedimientos para escribir el potencial de Gibbs de las mezclas reactivas. *Actas Acad. Luv.* **1**, 23-36.

Luetich, J. J. 2002b III. Tres teoremas fundamentales de la Termodinámica Química. *Actas Acad. Luv.* **1**, 37-50.

Norval, G. W., M. J. Phillips, R. W. Missen y W. R. Smith 1989 On Chemical equilibrium of pseudo-one-element systems: application to oligomerization. *Can. J. Chem. Eng.* **67**, 652-657.

Pérez Cisneros, E. S., R. Gani y M. L. Michelsen 1997 Reactive separation systems—I. Computation of physical and chemical equilibrium. *Chem. Engng Sci.*, **52**, 527-543.

Smith, L. A., D. Hearn y K. Parker 1984 Catalytic distillation. *Proc. Intersoc. Energy Convers. Engng Conf.*, vol. 2, 19.

Smith, W. R. y R. W. Missen 1979 What is chemical stoichiometry? *Chem. Eng. Educ.*, **Winter**, 26-32.

Smith, W. R. y R. W. Missen 1991 *Chemical Reactions Equilibrium Analysis.*, pág. 30, Malabar: Krieger Publishing Company.

Tester, J. W. y M. Modell 1997 *Thermodynamics and Its Applications*, 3era. edición, págs. 142-162. Nueva Jersey: Prentice Hall.

Ung, S. y M. F. Doherty 1995 Theory of phase equilibria in multireaction systems. *Chem. Engng Sci.* **50**, 3201-3216.